

文章编号:1006-852X(2005)03-0026-04

圆柱形衬底上高质量金刚石薄膜制备工艺研究^{*}

马玉平 王 勇 孙方宏 陈 明
(上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200030)

摘 要 本文以丙酮和氢气为气源,采用优化钨丝排列分布的偏压增强热丝 CVD 装置对钨丝衬底进行了金刚石薄膜沉积研究。采用扫描电镜(SEM)、拉曼(Raman)光谱等方法检测了金刚石薄膜的质量,分析了沉积工艺对金刚石形核和生长的影响。研究结果分析表明,当直径为 1mm 的钨丝与热丝之间的最佳距离为 4~6mm 且反应压力为 4665.5Pa、碳源浓度为 1.8% 时可得到涂层厚度均匀又能覆盖整个钨丝外表面的高质量金刚石薄膜,为以后的自支撑的金刚石薄膜管的制备和回转体刀具的外表面金刚石涂层打下基础。

关键词 金刚石薄膜,偏压增强热丝 CVD 法,圆柱形衬底,高质量

中图分类号 TG174.4 **文献标识码** A

Study on Fabrication of High Quality Diamond Thin Films on Cylindrical Substrate

Ma Yuping Wang Yong Sun Fanghong Chen Ming

(School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract The study on deposition of diamond thin films on tungsten wire substrate with the gas mixture of acetone and hydrogen by using bias enhanced hot filament CVD with the tantalum wires being optimized arranged was carried out. The quality of diamond film was tested by SEM, Raman spectrum, etc. The effect of deposition technique on the nucleation and growth of diamond crystals was analyzed. The results showed that when the optimal distance between tungsten wire and hot filaments is from 4 to 6 mm, reaction pressure is 4665.5Pa, the acetone concentration is 1.8vol. %, the cylindrical diamond thin films with good quality and uniform thickness can be obtained on tungsten wires with a diameter of 1mm by using bias enhanced hot filament CVD, which laid a foundation for the subsequent fabrication of self-supported diamond tubes and deposition of diamond coatings on the rotating tools.

Keywords diamond thin film; bias enhanced HFCVD; cylindrical substrate; high quality

1 引言

金刚石薄膜具有一系列优异性能,它具有十分接近天然金刚石的硬度、高的弹性模量、极高的热导率、低的摩擦系数、低热膨胀系数和化学稳定性以及极好的抗酸、抗碱、抗各种腐蚀性气体侵蚀的优异性能,从而使其各个技术领域得到了广泛的应用^[1~8]。

高压、超高压磨料水是 80 年代出现的新加工技术,使用磨料水可以加工金属材料、非金属材料及各种复合材料。由于其切割质量好、无热效应、节约原材料等优点,已经在许多行业中得到广泛应用。磨料水射流与一般的高压水不同,其工作介质主要是水和磨料的混合物。由于在水中加入了高硬度的磨料,提高了

切割效率和加工能力。同时磨料的加入,也造成了执行元件磨料水喷嘴严重磨损。高压磨料水喷嘴在切割过程中起到重要作用,其使用寿命和耐磨性都直接关系到加工质量的加工成本。而硬质合金和陶瓷的硬度分别约为 1700HV 和 1300HV,磨料中的硬颗粒的硬度几乎和硬质合金和陶瓷的硬度接近甚至相当,所以磨损特别严重。如果采用金刚石材料作为喷嘴的内表面,硬度和耐磨性比硬质合金和陶瓷材料的硬度高,在相同的喷射条件下,将大大提高喷嘴的使用寿命。随着切削加工的快速发展和新材料的不断出现,常规的整体式回转刀具如硬质合金钻头、铣刀等已经不能满足高精度、高效率的加工要求,刀具磨损严重。采用热

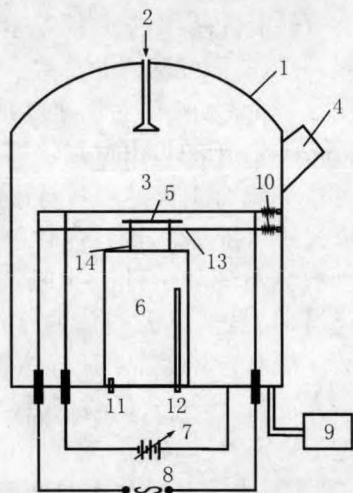
^{*} 基金项目:国家自然科学基金项目(50275095,50475026),国家 863 计划项目(2002AA302613)

丝 CVD 法对整体式回转刀具进行外表面金刚石涂层则可以增强刀具的耐磨性能,提高刀具的使用寿命。在合适的圆柱形衬底材料上沉积金刚石后利用化学腐蚀的方法去除基体,仅留下金刚石涂层管,通过粘结转移的方法将其镶嵌到喷嘴等器件内表面则可以作为耐磨耐腐蚀材料满足上述要求。

本文利用优化钼丝排列分布的偏压增强热丝 CVD 法在钼丝衬底上进行金刚石薄膜沉积研究,讨论了反应压力、钼丝与热丝之间的距离等沉积工艺对金刚石薄膜质量的影响。为以后金刚石管的制备和回转切削刀具的外表面金刚石涂层打下基础。

2 试验方法

偏压增强热丝 CVD 法制备金刚石薄膜的装置如图 1 所示。



1 - 不锈钢钟罩;2 - 反应气体入口;3 - 反应室;4 - 观察视窗;5 - 钼丝;6 - 支撑台及冷却装置;7 - 直流偏压电源;8 - 热丝电源;9 - 真空及气压控制装置;10 - 耐高温弹簧;11 - 冷却水入口;12 - 冷却水出口;13 - 热丝;14 - 钼丝支架

图1 钼丝外表面金刚石涂层制备装置示意图

热丝采用四根钼丝(双排直拉钼丝(直径0.6 mm),水平间距为 20mm,垂直间距为 10mm),并用耐高温弹簧拉直固定,使钼丝在整个沉积过程中保持挺直状态。衬底处于较均匀的温度场中。衬底为直径 1mm 长 30mm 的钼丝。钼丝放置在钼制支架上,放置于四钼丝中间,并与钼丝平行。反应气体为丙酮和氢气,丙酮有氢气带出。沉积参数如表 1 所示。采用不同颗粒大小的金刚石粉混合均匀对钼丝表面研磨,以提高金刚石的形核密度。处理后的衬底分别用去等离子水和丙酮进行超声清洗,吹干后放入反应室中生长金刚石薄膜。

表1 金刚石薄膜的典型沉积参数

反应气体	$H_2 + CH_3COCH_3$
气源浓度(vol%)	1.8%
流量(SCCM)	250
气体压力(Pa)	3332.5 - 5332
钼丝温度(℃)	2100 - 2300
钨丝温度(℃)	850 - 950
偏流(A)	3
热丝功率(W)	450
生长时间(h)	≥4
钼丝与钨丝距离(mm)	0 - 10

沉积过程采用典型的两个阶段:形核阶段和生长阶段。在沉积的初始阶段,为了提高金刚石在钼丝上的成核密度和生长速率,首先调整沉积工艺参数,使反应压力以及热丝功率分别为 5332Pa 和 420W,并恒定 0.5h。然后调整反应压力和热丝功率为相应数值,并维持基本不变,保持 4h 以上。用扫描电镜(SEM)观察其表面和截面形貌,用拉曼光谱(Raman Spectra)考察薄膜的结构。

3 试验结果及分析

3.1 涂层厚度均匀性

涂层厚度的均匀性是衡量涂层质量的一个重要指标。当钼丝处于四根双排直拉钼丝的中心位置时,涂层厚度均匀,并且在钼丝表面上全部覆盖了一层金刚石薄膜。

图 2 为钼丝外表面金刚石薄膜沉积的电镜形貌,图 2a 为钼丝的截面形貌,2b 为钼丝表面的金刚石薄膜外表面,2c 和 2d 分别表示钼丝的上表面和下表面截面的金刚石沉积情况。沉积时间为 4h,薄膜厚度约为 4μm。

从图 2a 和 2b 中可以看出,钼丝沿轴向方向的整个表面都覆盖上了一层颗粒大小相同的金刚石薄膜,金刚石薄膜的截面金刚石颗粒沿钼丝径向呈柱状结构。钼丝轴向表面的金刚石薄膜光滑均匀、金刚石颗粒成圆球形,表面平坦,比常规金刚石颗粒较细。从 2c 和 2d 中可以看出钼丝上表面和下表面的金刚石涂层厚度相同且均匀,说明钼丝整个圆柱表面都处于整个等离子区域,能够沉积得到厚度均匀的金金刚石薄膜。金刚石涂层内表面的直径取决于钼丝衬底的直径,沉积厚度取决于沉积的时间。

3.2 涂层质量的均匀性

金刚石涂层质量的均匀性,指的是涂层除了以 sp^3

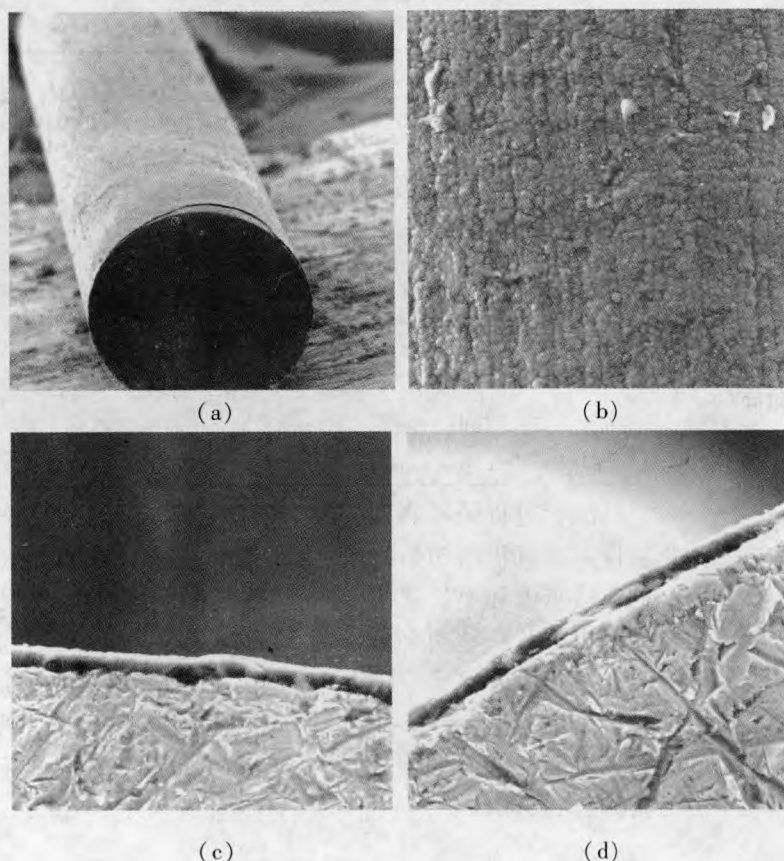


图2 钨丝表面沉积金刚石薄膜后的表面和截面形貌

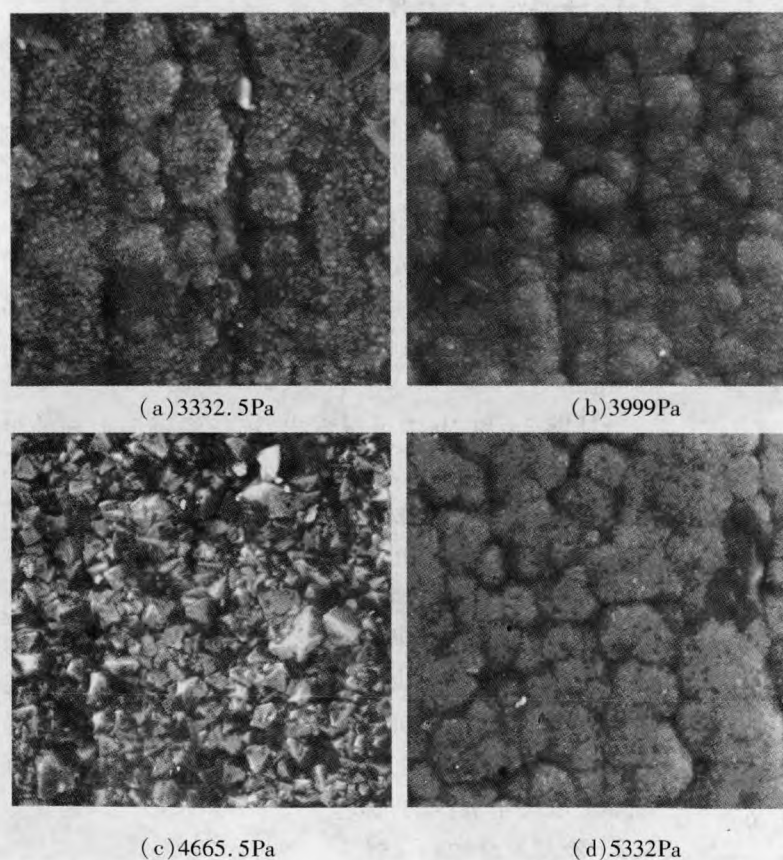


图3 气源浓度为 1.8%, 不同反应压力下金刚石薄膜表面形貌

结合的金金刚石晶体外,是否含有石墨等非金刚石成分。

反应压力是影响涂层质量很重要的一个因素,对于金刚石颗粒的形状、大小有直接的影响。图3表示不同反应压力条件下的金刚石涂层的表面形貌。

从图3中可见当压力在 4665.5Pa 时,金刚石薄膜的颗粒连续致密,晶形清晰,并以三角形(111)面为主。而当压力高于 4665.5Pa 或低于 4665.5Pa 时,金刚石颗粒非常细小,形状成圆球形(100面),并且吸附成一个一个的团,为球状簇。簇与簇之间有间隙。这主要是因为当压力为 4665.5Pa 时,金刚石的形核密度最高,在钨丝表面上生长速度很快,迅速在形核位置生长并蔓延开来。而当压力低于 4665.5Pa 时,虽然有效的活性基团的比率高,但由于气体总量有限,有效的活性基团的总数实际并不多,形核密度也不高,金刚石生长速度不高, H 、 CH_3 、 C_2H_2 等活性粒子的自由行程较长,具有较大的能量,按 sp^3 键合生长过程容易形成缺陷,促进二次成核的不断发生,因此晶粒很细,但是仍然在金刚石容易形核的地点生长。当压力高于 4665.5Pa 时,虽然总的气体的密度大了,但有效的活性基团的密度并不随气体的密度增大而线性增大,它到达一个最高点后下降。因为碰撞过于频繁,气体分子、原子不能获得较高的能量,活性基团没有机会在衬底选择理想的成核区,而是在有可能成核的地方成核,进而生长成团或簇。而在没有金刚石核的地方则没有金刚石颗粒生成,在簇与簇之间形成了空洞。

衬底与热丝之间的距离是影响涂层质量的一个重要参数,这是由于等离子体的浓度随远离钨丝的距离而衰减很严重。图4为相同沉积条件下,衬底与钨丝不同距离时沉积的金刚石薄膜电镜图。通过调整热丝与钨丝之间的距离进行金刚石涂层的电镜观察发现,钨丝与热丝之间的最佳距离为 4mm - 6mm (如图4b所示),金刚石生长的很均匀,晶粒粗壮清晰。当钨丝与钼丝之间的距离低于 4mm 到与钼丝在同一高度时,由于热丝温度非常高,钨丝的温度也很高,尤其是当钨丝与热丝处于同一个高度时,钨丝明显处于发红状态不适宜金刚石的形核和生长(如图4a所示),而距离上排或下排

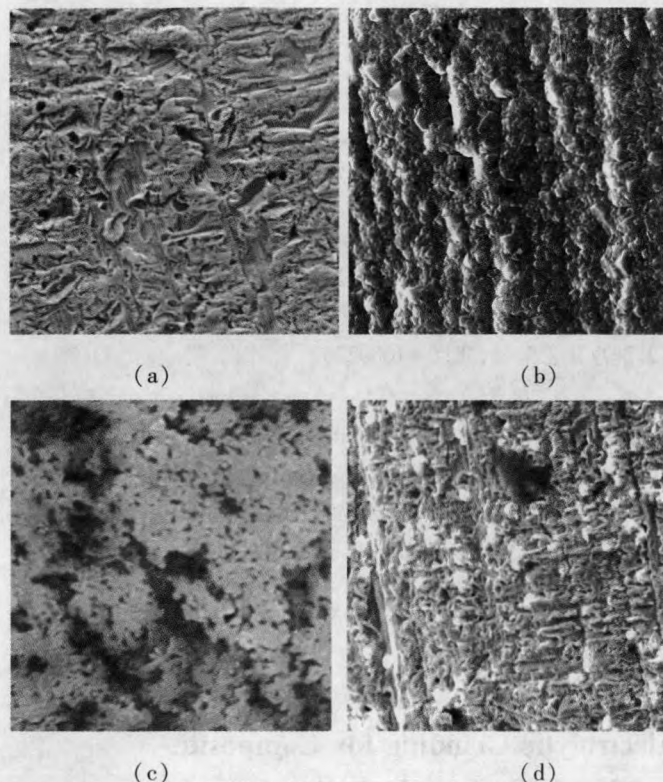


图4 钨丝与热丝之间距离不同时的金刚石薄膜表面形貌
热丝在6mm-10mm之间时,钨丝靠近热丝的表面也可以生成质量良好的金刚石颗粒,但远离钨丝的表面不能形成质量很高的金刚石薄膜(如图4c所示),整个钨丝外圆表面的涂层不能均匀,当距离大于10mm时,由于距离等离子区域和热丝太远,钨丝表面的活性基团浓度太低,形核非常困难,偶尔有金刚石颗粒生成,达不到生长金刚石膜的要求,不能形成良好的金刚石薄膜(如图4d所示)。而热丝与钨丝的距离为4mm-6mm时,上排钨丝和下排钨丝的热电子将钨丝附近的等离子完全电离,整个钨丝能完全处于金刚石生成的等离子区域,钨丝的外表面能形成相对均匀厚度的金刚石薄膜。

图5表示在沉积条件相同下钨丝距离热丝5mm压力为4665.5Pa和5332Pa时的金刚石薄膜的拉曼光谱图。从图中可以看出4665.5Pa时的拉曼光谱反映的正是常规金刚石薄膜的表征,(1332 cm^{-1})处的金刚石特征峰很尖锐,而在1580 cm^{-1} 处的类金刚石峰则很低,说明涂层质量很好,薄膜中非金刚石相的成分很低,金刚石成分占绝对优势。而在5332Pa时的拉曼光谱中在1580 cm^{-1} 处有一个微弱峰和其他地方的几个微弱峰,表明了金刚石薄膜的颗粒比较细小,在颗粒与颗粒的边界之间有类金刚石和无定形碳以及石墨等成分,没有常规金刚石薄膜的成分纯正,但仍然是以金刚石结构为主。

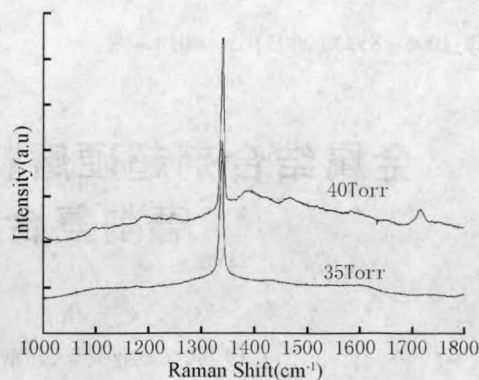


图5 不同反应压力下沉积的金刚石薄膜的拉曼谱图

4 结论

(1)本文以氢气和丙酮为反应气源,采用改进钨丝排列分布的偏压增强热丝CVD法,在钨丝衬底上制备出质量良好,涂层厚度均匀的高质量的金金刚石薄膜。

(2)直径为1mm的钨丝与热丝之间的最佳距离为4-6mm且反应压力为4665.5Pa、碳源浓度为1.8%时可得到厚度均匀又能覆盖整个钨丝外表面的金刚石薄膜。

(3)所做工作有助于后续金刚石管的制备,同时为精密回转切削刀具的外表面金刚石涂层提供了重要的依据。

参考文献

- 1 Nistor L C, Landuyt J Van, Ralchenko V G, et al, Nanocrystalline diamond films: transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization[J]. Diamond and Related Materials, 1997(6): 159 ~ 168
- 2 Xin H W, Zhang Z M, et al, Composite films with smooth surface and the structural influence on dielectric properties[J]. Diamond And Related Materials, 2002(11): 228 ~ 233
- 3 Dieter M. Gruen, Nanocrystalline diamond films, Annu Rev. Mater. Sci. 1999(29): 211 ~ 59
- 4 Sun F H, Zhang Z M, Chen M, Shen H S, Fabrication and Application of High Quality Diamond - Coated Tools, Journal of Materials Proceedings Technology 2002(129): 435 ~ 440
- 5 Stanislaw Motira, Anna Mitura, Piotr Niedzielski, et al, Nanocrystalline Diamond Coatings, Chaos, Solitons & Fractals 1999(10): 2165 ~ 2176
- 6 Chen M, Sun F H, Jian X G, Zhang Z M, Development of diamond - coated drills for high - speed machining SiC particles reinforced aluminum - matrix composite. Advances in Grinding and Abrasive Processes, 2004(2): 853 ~ 857
- 7 Chen M, Sun F H, Jian X G, Hu B, Liu X S. Studies of adhesion and roughness of diamond coated drills and influence on cutting performance, Engineering Plasticity From Macroscale to Nanoscale pts 1 and 2, 2003(2): 503 ~ 508
- 8 Sun F H, Zhang Z M, Chen M, et al. Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond films on Co - cemented tungsten carbide tools[J], Diamond and Related Materials

作者简介

马玉平 (1975-),男,山东宁阳人,博士研究生。主要从事金刚石薄膜制备及理论研究。

(收稿日期:2005-01-17)

(编辑:张 慧)